

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-159841

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 1/02

識別記号

3 5 1

庁内整理番号

A-6906-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 熱現像感光材料

⑮ 特 願 昭61-306539

⑯ 出 願 昭61(1986)12月24日

⑰ 発 明 者 林 善 夫 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 小 川 周 一 郎 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 真 田 昌 彦 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

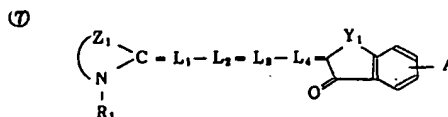
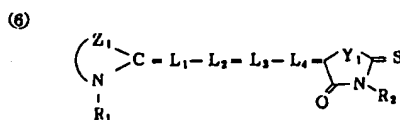
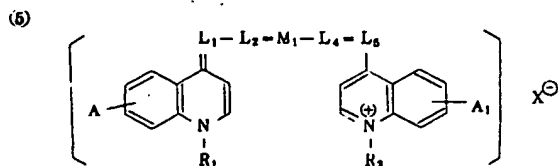
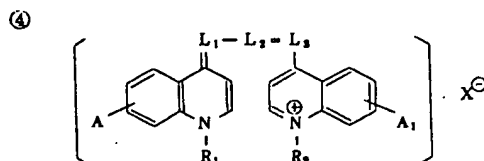
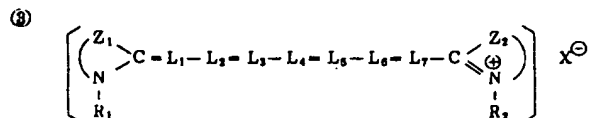
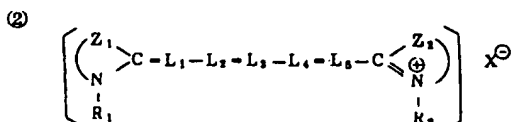
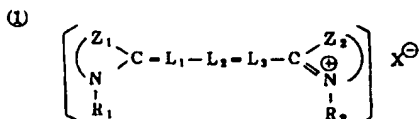
明 細 書

1. 発明の名称

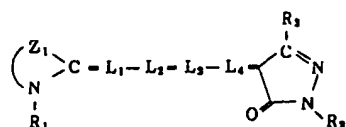
熱現像感光材料

2. 特許請求の範囲

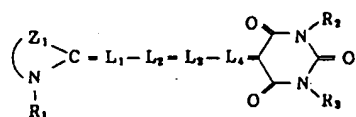
(a)有機銀塩と、(b)触媒量の感光性ハロゲン化銀または、(a)の有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生じる化合物と、(c)還元剤と(d)バインダーと(e)次の一般式で表わされる構造式①～⑧から選ばれた少なくとも1種類の染料とを含有する少なくとも1つの層を支持体上に有することを特徴とする熱現像感光材料。



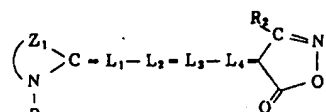
(8)



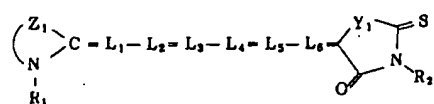
(9)



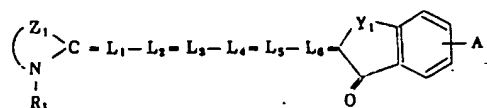
(10)



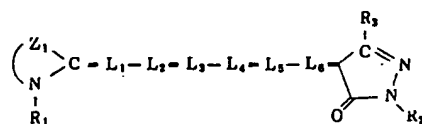
(11)



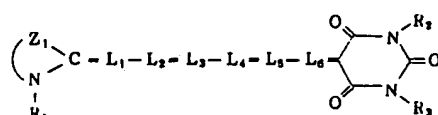
(12)



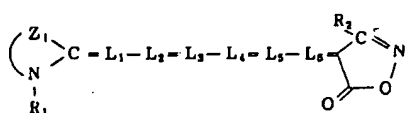
(13)



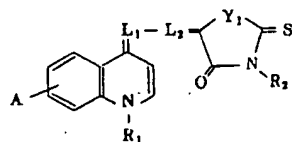
(14)



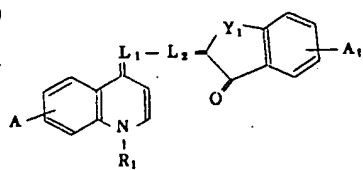
(15)



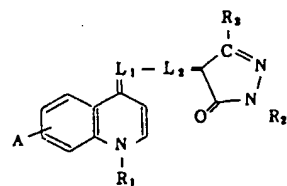
(16)



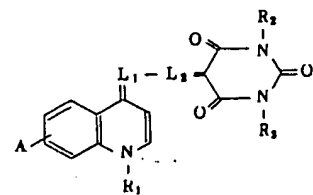
(17)



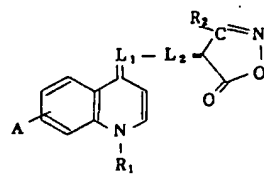
(18)



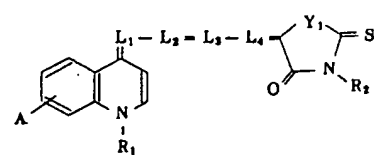
(19)



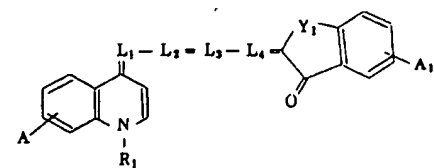
(20)



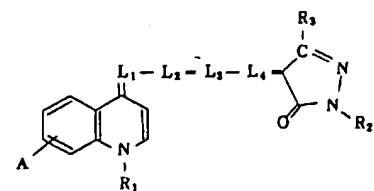
(21)



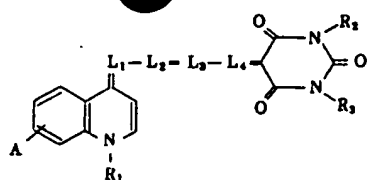
(22)



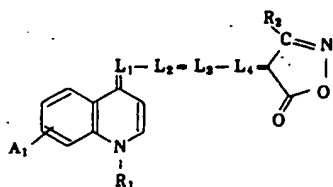
(23)



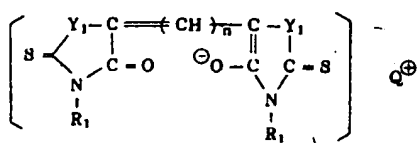
29



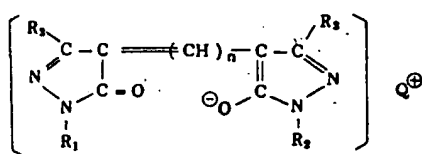
30



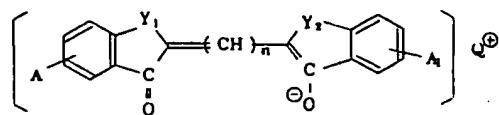
31



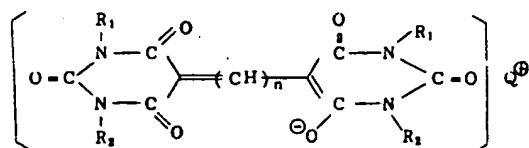
32



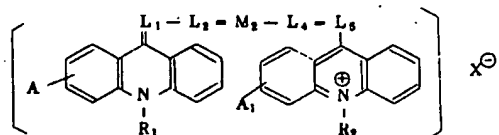
33



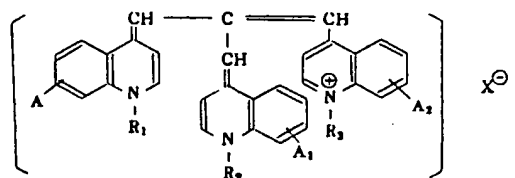
34



35



36



但し、式中  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  の各々は、アルキル基、置換アルキル基、アリル基、アリアル基、置換アリアル基、アラルキル基、置換アラルキル基又はシクロアルキル基を表わし、 $Z_1$  および  $Z_2$  の各々は5-又は6-員複素環を完結させるのに必要な原子を表わし、

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $M_1$ 、 $M_2$  は、メチン基又は置換メチン基(なお、各メチン基は相互に連結して、5員環もしくは6員環を形成してもよい。)を表わし、

$Y_1$ 、 $Y_2$  は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子または、 $-N-A_3$ 、 $-C\begin{smallmatrix} A_4 \\ A_5 \end{smallmatrix}$  ( $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  は炭素数5以下のアルキル基もしくは置換アルキル基、アリル基、アリアル基、置換アリアル基、ピリジル基、又は置換ピリジル基)

$A$ 、 $A_1$ 、 $A_2$  は、炭素数1~4のアルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、アリアル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボ

ニル基、アルキルスルファモイル基、アルキルカルバモイル基、アシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アルキルアミノ基、又はニトロ基を表わし、

$X^\ominus$  は陰イオンを表わすが、 $R_1$  および/または  $R_2$  自体が陰イオンを含有するときは  $X^\ominus$  は存在しないものとする。 $Q^\oplus$  は、アルキル金属イオン、アンモニウムイオン、トリアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンの如きオニウムイオンを表わし、

$n$  は1、3、5の整数を表わす。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は特定の分光増感染料を含有することにより分光増感された熱現像型の有機銀塩系感光材料に関するものであつて、特に熱現像における未露光部分の光学濃度抑制効果、いわゆる「熱かぶり防止効果」を有し、かつ高輝度発光光源によつて、光学的な情報を高速度で高密度かつ高コントラストに記録できる感光材料に関するものである。

とりわけ、本発明の感光材料は、LED素子、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等の発光光源に適した記録材料であり、レーザープリンター、ファクシミリ、コンピュータアウトプットマイクロフィルム、(COM)、等のシステムに最適の記録材料である。

(従来の技術)

従来より、熱現像型の有機銀塩系感光材料が、特定の構造を有するメロシアン系染料やシアニン系染料によつて、分光増感することはすでに知られている。たとえば、特公昭47-18808号公報、特公昭54-42249号公報、特公昭54-13971号公報、特開昭47-6329号公報、特開昭58-145936号公報など、多種類の染料が提案されている。すなわち、ハロゲン化銀乳剤に対するすぐれた分光増感染料が、熱現像型の有機銀塩系感光材料に対して有効であるとは限らず、どのような構造を有する増感剤が有効であるかは、容易に類推できない技術領域にあるため種々提案されたものと考えられる。

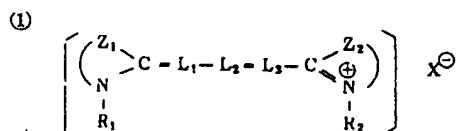
染料を選択しても、生フィルムの保存安定性が悪く、保存中に分光増感能の低下が大きく、また熱現像時の「熱かぶり」を促進せしめるかぶり核も、発生しやすい事が問題であつた。

(問題点を解決するための手段)

前述のような問題点を解決するためには、特定の構造式を有する染料が用いられる。

即ち、

(a)有機銀塩と、(b)触媒量の感光性ハロゲン化銀または、(a)の有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生じる化合物と、(c)還元剤と(d)バインダーと(e)次の一般式で表わされる構造式(1)~(9)から選ばれた少なくとも1種類の染料とを含有する少なくとも1つの層を支持体上に有することを特徴とする熱現像感光材料によつて前述の問題点を解決することができる。

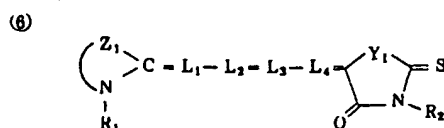
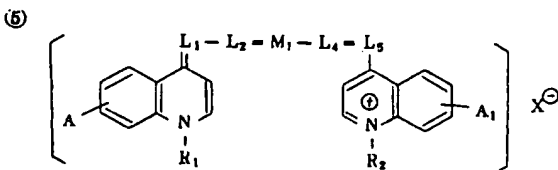
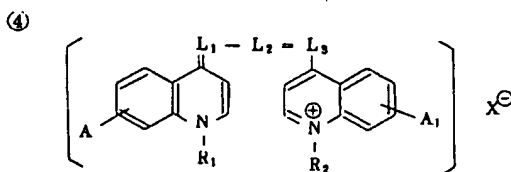
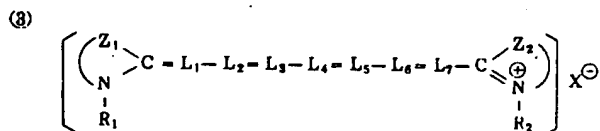
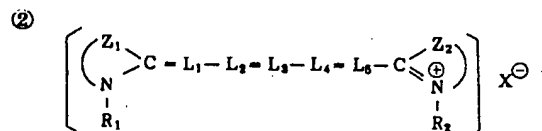


(発明が解決しようとする問題点)

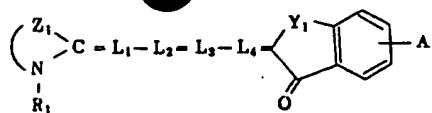
特に、レーザービーム光などの強い光源を用いて、記録システムを構築していく場合、感光材料に高輝度光源からの光が、極めて短時間照射されることになる。この場合、通常の照射光量より多くエネルギー量が必要な、いわゆる高照度不軌の現象が、従来の分光増感された熱現像型の有機銀塩感光材料では特に顕著であり大きな問題となつていた。

また、レーザー光源として半導体レーザー光源を用いる場合、現在まで提案された構造の染料を用いて750~850 nm程度にまで分光増感しようと考えられる吸収を有する染料を選択しても、分光増感能が不十分で、発光源の出力を上げる必要性が生じたり、またとりわけ現像時に「熱かぶり」が発生しやすく、未露光域にまでにじみが発生するため、本感材が原理的に有している解像力を著るしくそこねるという点が問題であつた。

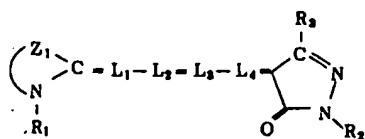
また現在まで提案された染料では、赤外域まで分光増感しようと考えられるような吸収を有する



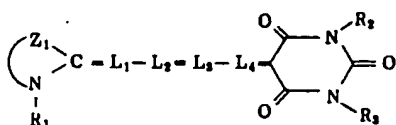
⑦



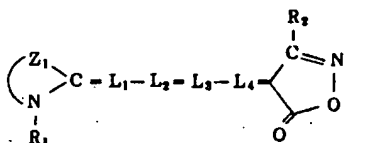
⑧



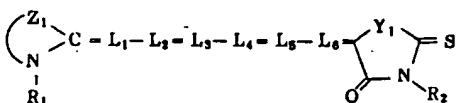
⑨



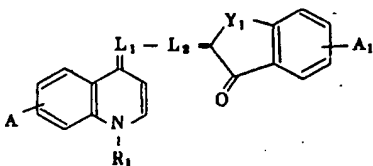
⑩



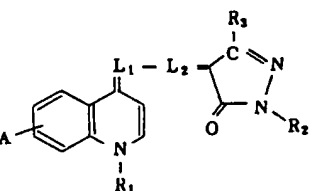
⑪



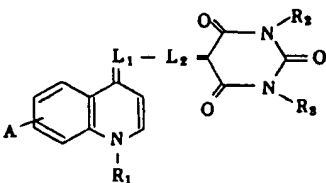
⑫



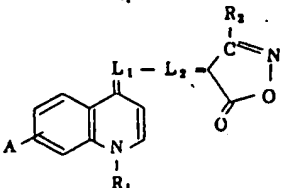
⑬



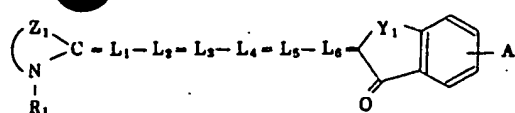
⑭



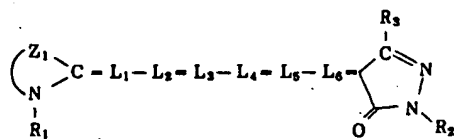
⑮



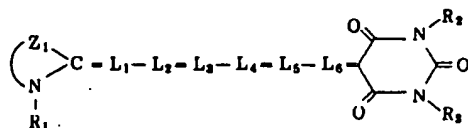
⑯



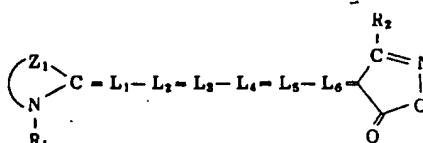
⑰



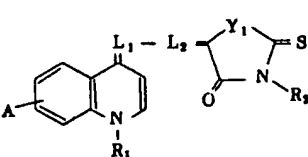
⑱



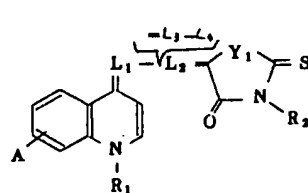
⑲



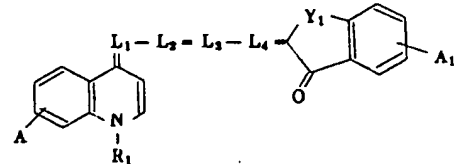
⑳



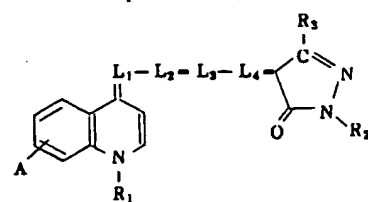
㉑



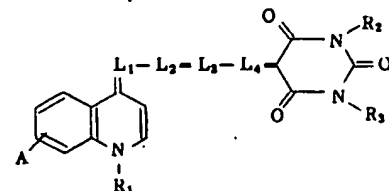
㉒



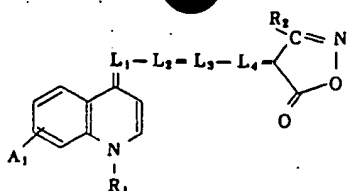
㉓



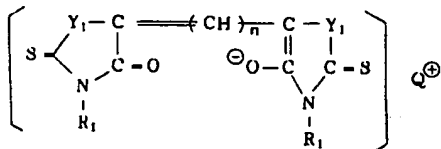
㉔



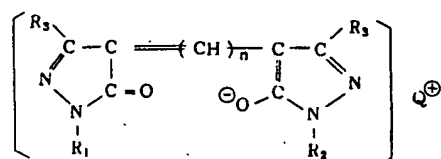
②



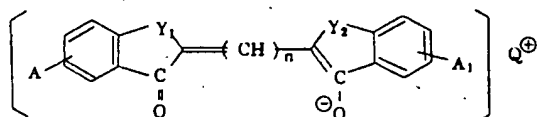
③



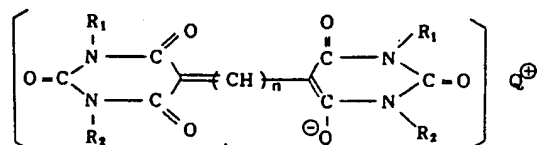
④



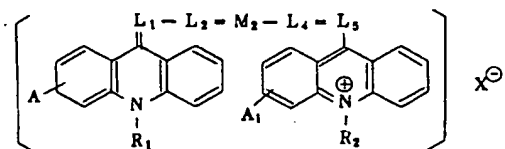
⑤



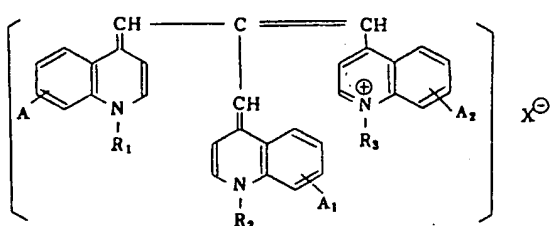
⑥



⑦



⑧



但し、式中、

$R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ の各々は、アルキル基、置換アルキル基、アリル基、アリアル基、置換アリアル基、アラルキル基、置換アラルキル基又はシク

ロアルキル基を表わし、 $Z_1$ および $Z_2$ の各々は5-又は6-員複素環を完結させるのに必要な原子を表わし、

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $M_1$ 、 $M_2$ は、メチン基又は置換メチン基(なお、各メチン基は相互に連結して、5員環もしくは6員環を形成してもよい。)を表わし、

$Y_1$ 、 $Y_2$ は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子または、 $-N-A_3$ 、 $-C(A_3)A_4$  ( $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ は炭素数5以下のアルキル基もしくは置換アルキル基、アリル基、アリル基、置換アリル基、ビリシル基、又は置換ビリシル基)

$A$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ は、炭素数1~4のアルキル基、置換アルキル基、アリアル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルファモイル基、アルキルカルバモイル基、アシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アルキルアミノ基、又はニトロ基を表わし、

$X^-$ は陰イオンを表わすが、 $R_1$ および/または $R_2$ 自体が陰イオンを含有するときは $X^-$ は存在しないものとする。 $Q^+$ は、アルキル金属イオン、アンモニウムイオン、トリアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンの如きオニウムイオンを表わし、

$n$ は1、3、5の整数を表わす。

この中で特に有効に用いられる $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A$ 、 $A_1$ 、及び $A_2$ の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルなどのアルキル基や、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチルなどのカルボキシアルキル基や、スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチルなどのスルホアルキル基や、スルフェートプロピル、スルフェートブチルなどのスルフェートアルキル基や、ヒドロキシアルキル基や、さらにはN-(メチルスルホニル)-カルバミル-メチル基、アセチル-スルファミル-プロピル基、アセチル-スルファミル-ブチル基など

のN-置換アルキル基、アリル基、ベンジル基の如きアラルキル基、カルボキシベンジル、スルホベンジルの如き置換アラルキル基、フェニル基の如きアリール基、カルボキシフェニル、スルホフェニルの如き置換アリール基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基のほか、さらにA、A<sub>1</sub>、及びA<sub>2</sub>の置換基として、クロル、ブロム、ヨードの如きハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基の如きアルコキシ基、メトキシカルボニル、エトキシ基の如きアルコキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルの如きアルコキシカルボニル基、メチルカルバモイル、エチルカルバモイルの如き、アルキルカルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノの如きアルキルアミノ基をあげることができる。

Z<sub>1</sub>、およびZ<sub>2</sub>(同種又は異種)はいずれも複素環中に5又は6個の原子を含む、複素環核を完成するのに必要な非金属原子を表わし、特公昭5ノ4ノ06ノ号公報や特開昭58ノ45936

オキサゾール系列の核や、ナフト〔1,2-d〕オキサゾールなどのナフトオキサゾール系列の核や、4-メチルセレナゾールなどのセレナゾール系列の核、ベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾールなどのベンゾセレナゾール系列の核、ナフト〔2,1-d〕セレナゾールの如きナフトセレナゾール、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4,4'-ビス-ヒドロキシメチルチアゾリンの如きチアゾリン系列の核や、オキサゾリン系列の核や、セレナゾリン系列の核や、キノリン、6-メチルキノリン、6-エトキシキノリンの如き2-キノリン系列の核や、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリンの如き4-キノリン系列の核、ノ-イソキノリン系列や3-イソキノリン系列の核や、3,3-ジメチルインドレニン、3,3-ジメチル-5-クロロインドレニン、3,3,5-トリメチルイソインドレニンの如き、3,3-ジアアルキルインドレニン系列の核や、ビリジン、5-メチルビリジンの如きビリジン系列の核や、ノ-エチル-5,6-ジク

号公報記載の複素環系列の中から任意に選択することが可能である。

その代表的な骨格としては、例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾールの如きチアゾール系列の核や、ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾールの如きベンゾチアゾール系列の核や、ナフト〔1,2-d〕チアゾール、ナフト〔2,3-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔1,2-d〕チアゾールの如きナフトチアゾール系列の核や、7-メトキシチオナフテン〔7,6-d〕チアゾールの如きチオナフテン〔7,6-d〕チアゾール系列の核や、4-メチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾールなどのオキサゾール系列の核や、ベンズオキサゾール、5-クロロベンズオキサゾール、5-メチルベンズオキサゾール、5,6-ジメチルベンズオキサゾール、5-メトキシベンズオキサゾール、5-ヒドロキシベンズオキサゾールなどのベンズ

クロベンズイミダゾール、ノ-ヒドロキシエチル-5,6-ジクロロベンズイミダゾール、ノ-エチル-5-クロロベンズイミダゾール、ノ-エチル-5-フルオロ-6-シアノベンズイミダゾール、ノ-エチル-5-エチルスルホニルベンズイミダゾール、ノ-エチル-5-メチルスルホニルベンズイミダゾール、ノ-エチル-5-トリフルオロメチルスルホニルベンズイミダゾール、ノ-エチル-5-トリフルオロメチルスルフィニルベンズイミダゾールの如きベンズイミダゾール系列の核を完成せしめる骨格群を挙げることができる。

X<sup>⊖</sup>は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、P-トルエンスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、プロピル硫酸イオンなどの陰イオンを表わすが、R<sub>1</sub>および(または)R<sub>2</sub>自体が陰イオン基、例えば-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>、-OSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>、-COO<sup>⊖</sup>、SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>NH-、-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-N-CO-、-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-N-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-等を含むときにはX<sup>⊖</sup>は存在しない。

本発明において、特に有効なX<sup>⊖</sup>はR<sub>1</sub>および

(または)  $R_2$  目体に陽イオン基を含むものであり、中でも、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基の如き、スルホアルキル基を  $R_1$  (または)  $R_2$  目体に有する染料が、著るしく、分光増感性能を高めるとともに、感光材料の安定性に効果を発揮する。

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $M_1$ 、 $M_2$  はメチン基、置換メチン基を表わし、置換基としてはアルキル基(好ましくは炭素数1~5の低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基など)、や置換アルキル基(置換基としては、例えばフェニル基、ヒドロキシル基など)やアリール基やアルコキシル基のほか塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子が置換されていてもよい。

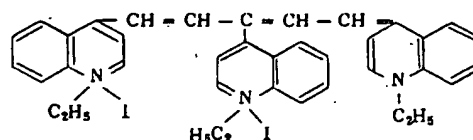
さらに上記  $M_1$ 、 $M_2$  は、複素環核を構成する置換体、たとえばキノリン系列やアクリン系列の骨格を有する置換メチレン基であつてもよい。

本発明の熱現像感光材料は乳剤として調製されたのち塗布され、実用に供されるシート状材料に加工されるが、この工程で乳剤の安定性(ポット

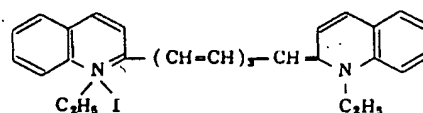
ライフ)が製造上重要な因子となる。この意味で特に長時間の乳剤安定性を保持せしめる染料として一般式①~⑩の染料の中で、構造式①、②、③、④、⑤、⑥、⑦、⑧で示した、いわゆるシアニン染料が最も好ましい染料である。

さて、上記一般式で表わされる染料について、その代表的な構造の具体的な例を記載すれば、

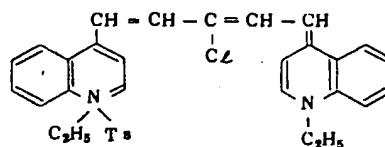
⑥



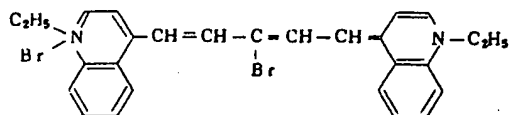
⑦



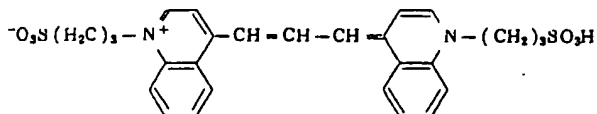
⑧



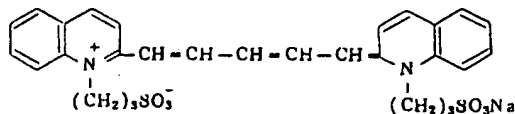
⑨



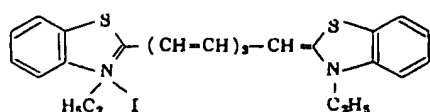
⑩



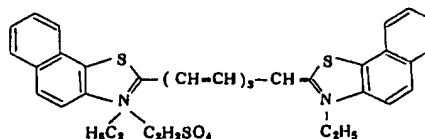
⑪



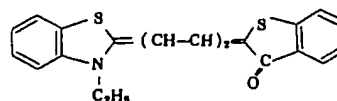
⑫



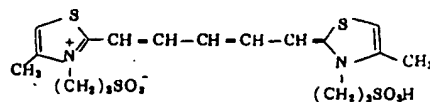
⑬



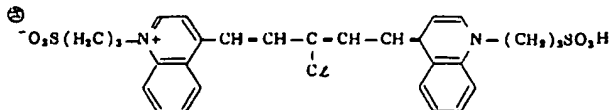
⑭



⑮

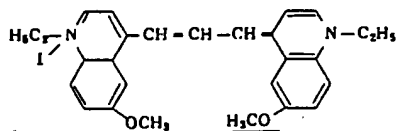


⑯

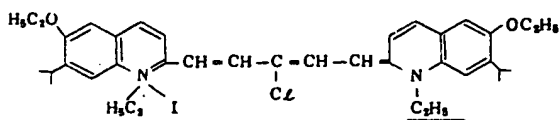




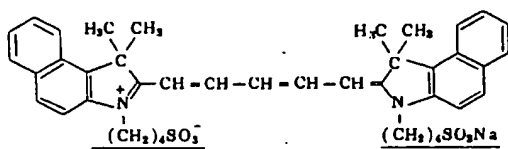
①



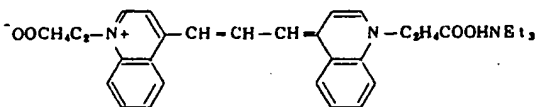
②



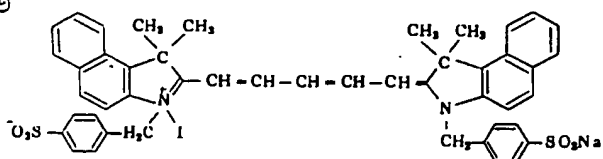
③



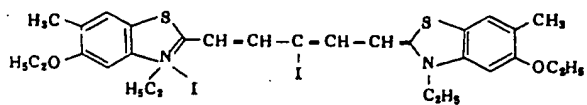
④



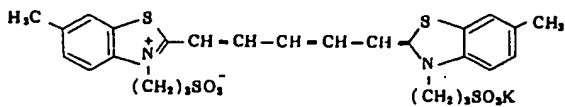
⑤



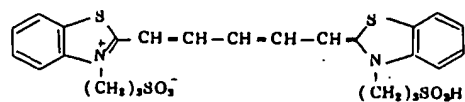
⑥



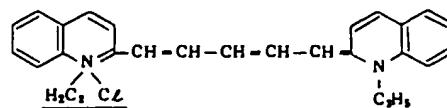
⑦



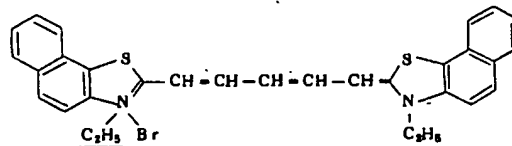
⑧



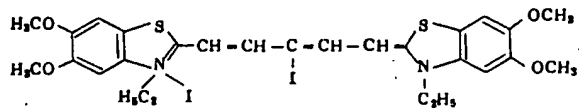
⑨



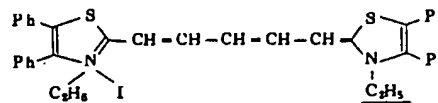
⑩



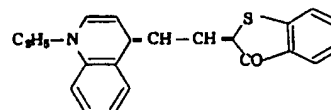
⑪



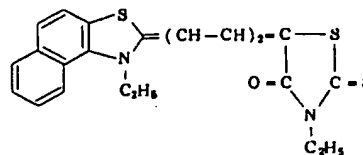
⑫



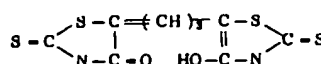
⑬



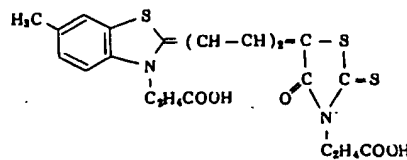
⑭

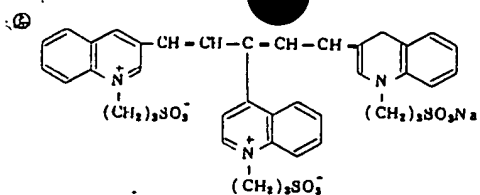


⑮

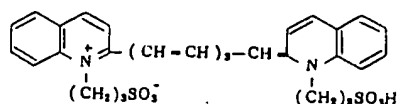


⑯

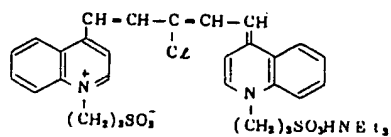




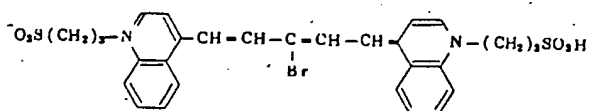
③



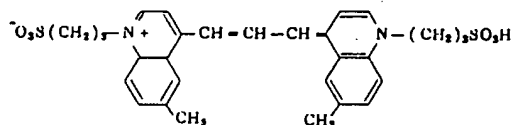
④



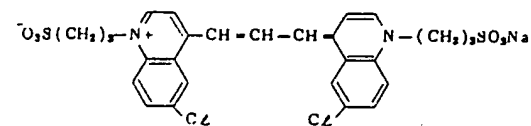
⑤



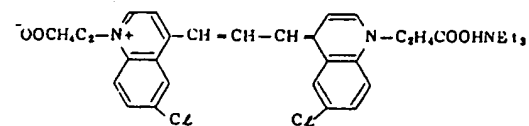
⑥



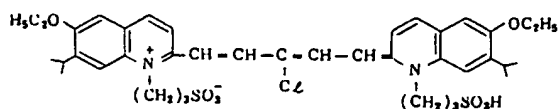
⑦



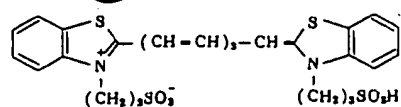
⑧



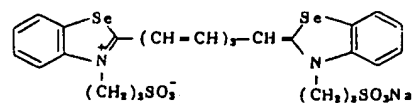
⑨



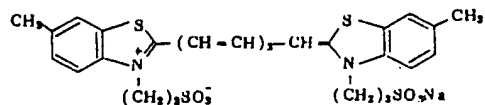
⑩



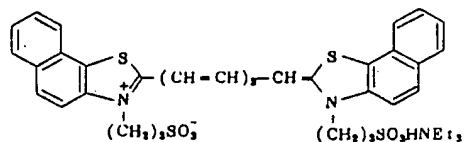
⑪



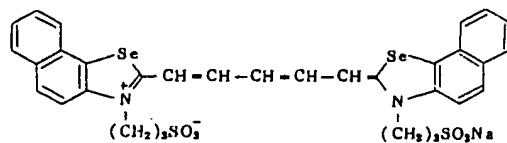
⑫



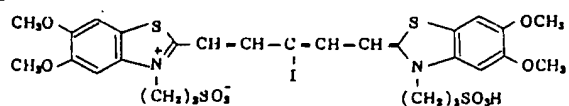
⑬



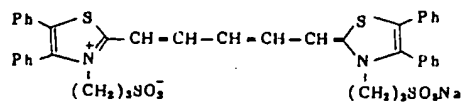
⑭



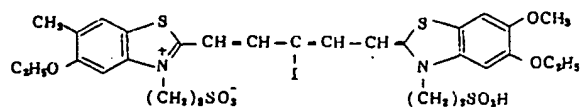
⑮



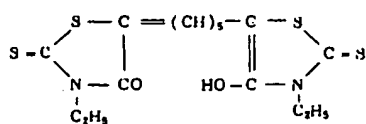
⑯

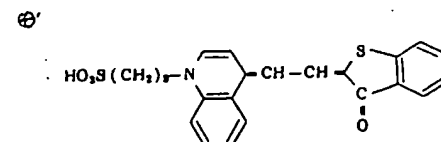
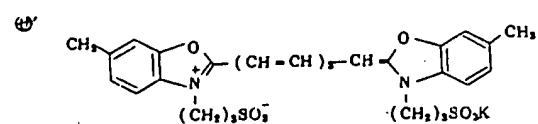
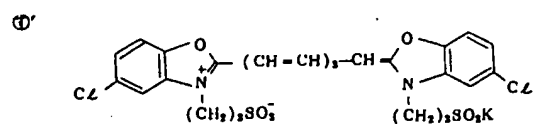
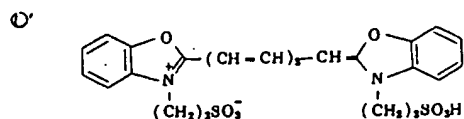
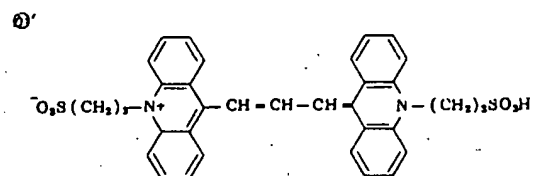
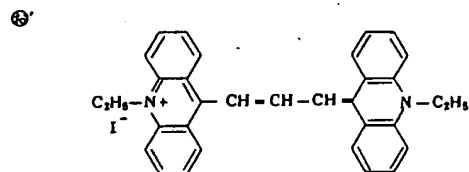
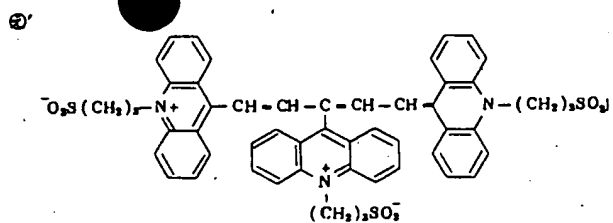
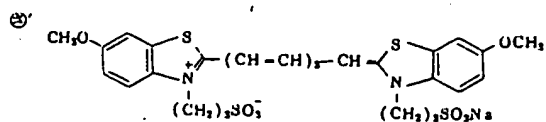
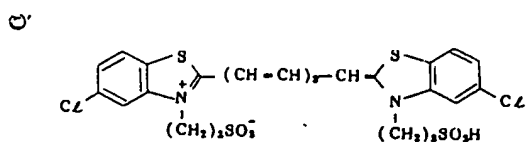
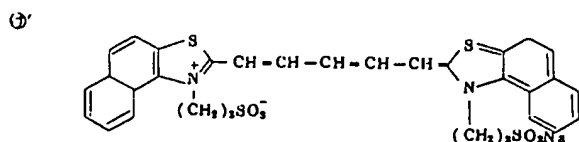
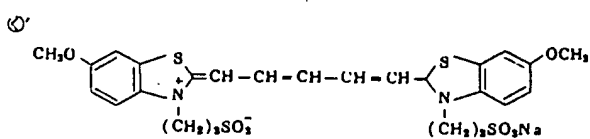
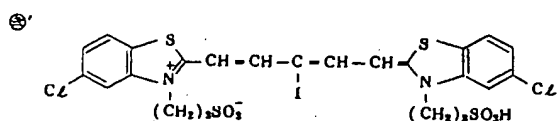
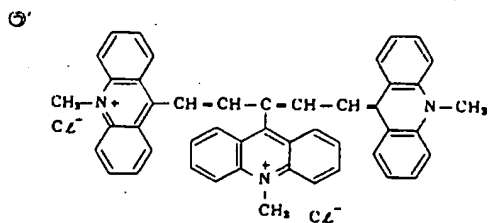
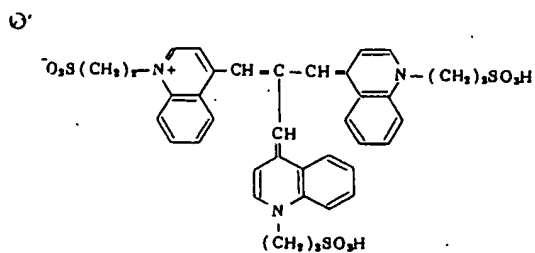
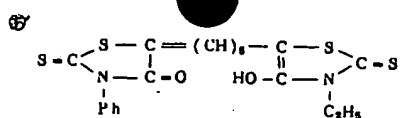


⑰

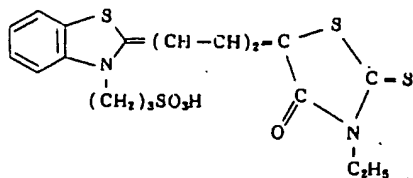


⑱

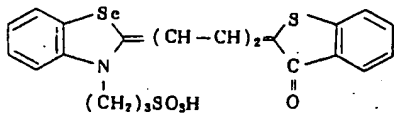




④



⑤



などを挙げることができる。

本発明の上記成分(c)の染料の添加量は、有機銀塩ノモルあたりノ $0^{-8}$ 〜ノ $0^{-12}$ モル程度用いられるのが一般的である。

本発明に用いられる有機銀塩(a)としては、イミノ基、メルカプト基あるいはカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩が挙げられる。

その具体例としては、ベンゾトリアゾール銀、サツカリン銀、フタラジノン銀や、好ましくは、長鎖のアルキルカルボン酸の銀塩としてラウリン

が水素原子、アンモニウムの場合はノであり、Mが金属の場合は、その原子価を示す。)や、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、四臭化炭素の如き有機ハロゲン化合物を挙げることができる。さらには、熱現像感光材料作成時には、通常光のもとで感光性を示さず、加熱前処理によつて感光性が付与される型の感光性材料を提供できる後者の⑤の具体的化合物として、ヨウ素分子やN-ハロゲン化合物を挙げることができる。

前述の成分(b)の化合物は単独で、若しくは二種類以上の併用で使用される。この成分(b)の添加量は有機銀塩ノモルあたり、約 $0.01$ 〜ないし $0.5$ モルの範囲が適当である。

本発明における成分(c)の還元剤として、ハイドロキノン、メチルハイドロキノンなどのハイドロキノン誘導体あるいは特にフェノール類のうち、ヒドロキシ基のオルト位がアルキル基やシクロアルキル基等で置換されたフェノール誘導体、たとえば、2,2'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-1-メチルフェノール)、1,1'-ビス(2-ヒドロ

キノン、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、ペヘン酸銀、セバシン酸銀などを挙げることができる。

本発明において用いられる成分(b)としては、④感光性ハロゲン化銀と、⑤(a)の有機銀塩と反応して感光性銀塩を生じる化合物とがある。

この中で前者の④としては、粗大なハロゲン化銀よりなるべく微細なハロゲン化銀の方が有用であり、その種類は塩化銀、臭化銀、臭化化銀、塩臭化銀、塩臭化銀、炭化銀などの中から選択することができる。これらのハロゲン化銀は、写真分野において公知の任意の方法で作成出来、また化学増感剤などの添加剤を添加して作成することも出来る。

一方後者の⑤の具体例としては、一般式 $MX_n$ で表わされる無機化合物(式中Mは水素、アンモニウム、ストロンチウム、カドミウム、亜鉛、ナトリウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、アンチモン、コバルト、リチウム、マンガンなどを示し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を示し、nはM

キシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノールなどのほか、ナフトール類、アスコルビン酸など一般に熱現像型有機銀塩感光材料に広く公知の還元剤を任意に選択できる。

なお上述の成分(c)の還元剤は、有機銀塩ノモル当たり約 $0.1$ 〜 $5$ モル程度用いられる。

本発明において成分(d)のバインダーは、他の成分(a)、(b)、(c)、(e)を同一層中に、あるいはいくつかの層にわけて含有せしめるために使用される。

このバインダーとしては、広く知られている天然あるいは合成の高分子化合物の中から選択して使用することができるが、その具体例を示すと、ゼラチン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ビニルアセテート-ビニルクロライド-コポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマーなどをその代表例として挙げることができる。

バインダーの量は、有機銀塩に対して重量比で4対1〜1対4が適当である。

本発明において用いられる支持体としては、シート状の安定な物質であれば何ら制限をうけないが、代表的なものとしてはアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、セルロースナイトレイトフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどのような各種プラスチックフィルムやガラス、紙、金属、布等を挙げることができる。本発明の熱現像感光材料は各種の公知の添加剤、たとえばフタラジノンの如き調色剤や、N-メチルピロリジノン、キノリンの如き増感剤、各種かぶり防止剤、画像部の背景暗色化防止剤、ハレーション防止染料、イラジエーション防止染料、マツト剤、発光増白剤などの各種添加剤を使用することができる。

本発明の感光材料において感光主剤層は、一般に1μ〜50μ程度の厚さに設定され使用されるのが普通である。この塗布はブレードコーター、ロールコーターなどの市販の装置を用いて行なう

加熱ロール、レーザービーム加熱、高周波加熱を挙げることができる。

とりわけ好ましい光処理工程は、半導体レーザーやLEDアレイ等からの光信号を利用する記録方式であり、簡便かつ迅速に莫大な情報量を記録する上で、感光材料の特徴が最大限に生かせる方式である。

#### 実施例1（および比較例）

ベヘン酸銀30gをトルエン-メチルエチルケトン混合液（重量比1:2）220gに加え、約18時間ガラスボールミルでボールミルすることによつて均一なベヘン酸銀懸濁液を作製した。

ベヘン酸銀懸濁液1.5gに対して下記成分(A)を暗室内で順次添加し、ベヘン酸銀乳剤を75μ厚のポリエステルフィルム上に、ブレードコーターにて塗布（塗布スピード6m/分）し、室温（22℃±0.5℃）、湿度60±10%RHで風乾することにより乾燥後の厚みが約6μになるように第一乳剤層を形成せしめた。

ことができる。

本発明の熱現像感光材料は、熱処理や露光処理を、同時にあるいは時間を前後させて、あるいは繰り返して、感光材料の任意の部分に任意の大きさに行なうことができる。たとえば、熱及び光処理は、断続的に感光材料の一部に加えても良いし、光のみを断続的に感光材料の一部に加えたのち全面熱現像処理を行なつてもよい。

また光を映像的に全面照射したのち、全面熱現像することも可能である。さらに、熱現像感光材料が通常の室内光の下で非感光性の材料である場合には、あらかじめ必要部分に熱処理をほどこしたのち、上記の各種処理と組合せることが、普通行なわれる。

本発明における具体的な露光処理工程としては、キセノンランプ、タングステンランプ、赤外ランプなどの光源からの映像的な露光処理や、レーザー、OFT、LEDアレイ等からの微小部分のみの露光処理が行なわれる。

また熱処理工程としては、加熱プレート、熱風、

#### 成分(A)

ポリビニルブチラルのメチルエチルケトン溶液（10重量%）	1.2g
酢酸水銀のメタノール溶液（100mg/3cc）	0.03cc
成分(e)として明細書本文記載の化合物のメタノール溶液（2mg/20cc）	0.1cc
臭化バリウム	20mg

次にこの上に第2層として、下記成分(B)よりなる還元剤含有溶液をブレードコーターにて塗布し、約60℃の温風にて乾燥して乳剤層全体の厚みが約8.5μとなるようにした。この操作はすべて暗室の安全光下に行なつた。

#### 成分(B)

セルロースアセテートブチレート	1.1g
アセトン	16.0g
2,2'-メチレンビス（6-tert-ブチル-4-エチルフェノール）	1.0g
フタラジノン	0.3g

このようにして得られた材料を感光材料(1)とする。

（比較例）

感光材料(1)における成分(e)として、明細書本文記載の化合物(9)にかえて、エオシンを用いた以外は全く感光材料(1)と同一条件とし、感光材料(2)を作成した。

上記の感光材料の高照度不軌を検討する目的で、光くさびを通してキセノンフラッシュランプで、露光時間を変えて、露光した。

各フィルムは、130℃で約5秒間加熱して現像し、光学濃度をデンシトメーターにて測定し、写真特性曲線から、その必要な露光量を求めた。

相対感度は、露光部分の光学濃度と、非露光部の光学濃度の濃度の差が0.3となる露光量の逆数に対応するものとして数値化した。

第 1 表

	露光時間	相対感度	非露光部の光学濃度
感光材料(1)	$10^{-3}$ sec	1.0	0.08
	$10^{-5}$ sec	0.99	0.08
	$10^{-6}$ sec	0.98	0.08
感光材料(2) (比較例)	$10^{-3}$ sec	0.33	0.24
	$10^{-5}$ sec	0.11	0.23
	$10^{-6}$ sec	0.03	0.24

第 2 表

フィルム名	染料の種類	製・造・直・後		50℃ 80%RH 48時間後	
		相対感度	かぶり濃度	相対感度	かぶり濃度
感光材料(1)	㊟	0.98	0.08	0.89	0.12
感光材料(2) (比較例)	エオシン	0.03	0.24	0.01	0.90
・ (3)	㊱	0.86	0.08	0.77	0.13
・ (4)	㊲	1.55	0.08	1.49	0.09
・ (5)	㊳	0.92	0.07	0.81	0.11
・ (6)	㊴	0.66	0.09	0.58	0.13
・ (7)	㊵	0.71	0.10	0.65	0.13
・ (8)	㊶	2.10	0.08	2.05	0.09
・ (9)	㊷	1.81	0.08	1.77	0.09
・ (10)	㊸	2.34	0.08	2.29	0.09
・ (11)	㊹	1.26	0.08	1.23	0.10
・ (12)	㊺	2.08	0.08	2.02	0.09
・ (13)	㊻	2.41	0.08	2.38	0.08

(発明の効果)

高照度光源に対する記録材料として、特に高照度不軌が小さく、かつ「熱かぶり」が少なく、し

## 実施例 2

感光材料(1)の成分中の染料を明細書本文記載の種々の化合物に変えた以外は、全く同様にして、感光材料(8)～(10)を作り、その相対感度、かぶり濃度を測定した。さらに、先に作成した感光材料(1)、(2)とともに、加速テストとして50℃×80%RHの条件下に48時間放置し、その後の写真特性も評価した。

測定方法は、実施例1と同様であり、本実施例では $10^{-6}$  secでの露光時間のみで比較した。

得られた結果を第2表に示す。

(以下余白)

かも、生フィルムの保存安定性にすぐれた、分光増感された熱現像感光材料が提供できる。これは、電気信号を直接レーザー光などでデジタル信号で高速に高密度記録できる記録材料として、工業的意義は大きいと考えられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社